

PUB-NO: JP405107805A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05107805 A

TITLE: ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER COMPOSITION FOR FLASH FIXING

PUBN-DATE: April 30, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TANAKA, SHINGO

NISHIBUCHI, KOUJI

SHIMOKUSA, KOUJI

UENO, TETSUYA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KAO CORP

APPL-NO: JP03255763

APPL-DATE: September 7, 1991

INT-CL (IPC): G03G 9/087

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a developer compsn. which causes little odor or white fume due to decomposition, enables fixing without generation of voids, and further, induces no evaporation of water content or hydrolysis and causes little white fume which is supposed to sublimation of a low mol.wt. component even in a high temp. high humidity environment.

CONSTITUTION: This electrophotographic developer compsn. contains a coloring agent and a binder resin essentially comprising at least a polyester resin. This polyester resin is obtd. from an acid component comprising $\geq 80\text{mol}\%$ of phthalic acid-type dicarboxylic acid, and an alcohol component containing $\geq 80\text{mol}\%$ of bisphenol A alkylene oxide-added matter. The polyester resin has ≤ 10.0 KOH mg/g acid value, the softening point between $\geq 95.0^\circ\text{C}$ and $\leq 125.0^\circ\text{C}$, and the glass transition point between $\geq 50.0^\circ\text{C}$ and $\leq 80.0^\circ\text{C}$. The developer compsn. substantially causes no odor during flash fixing.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-107805

(43)公開日 平成5年(1993)4月30日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087		7144-2H	G 0 3 G 9/ 08	3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数3(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-255763

(22)出願日 平成3年(1991)9月7日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 田中 新吾

和歌山県海南市椋木200-1

(72)発明者 西沢 浩二

和歌山県和歌山市西浜1130

(72)発明者 下草 宏治

和歌山県和歌山市朝日232-10

(72)発明者 上野 哲也

和歌山県和歌山市打越町5-17

(74)代理人 弁理士 細田 芳徳

(54)【発明の名称】 フラッシュ定着用電子写真用現像剤組成物

(57)【要約】

【構成】少なくともポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂、着色剤を含有してなる電子写真用現像剤組成物において、該ポリエステル樹脂が酸成分中の80モル%以上がフタル酸系ジカルボン酸からなる酸成分と、アルコール成分中の80モル%以上がビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物からなるアルコール成分から得られ、該ポリエステル樹脂の酸価が10.0KOHmg/g以下、軟化点が95.0℃以上125.0℃以下、およびガラス転移温度が50.0℃以上80.0℃以下であって、フラッシュ定着時に臭いが実質的に生じない現像剤組成物。

【効果】本発明の現像剤組成物は、分解による臭い、白煙等の発生が少なく、またボイドの生成なしに定着が可能である。更に、高温多湿環境下においても、含有水分の蒸発及び加水分解が誘発されず、低分子量成分の昇華と考えられる白煙の発生も少ない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂、着色剤を含有してなる電子写真用現像剤組成物において、該ポリエステル樹脂が酸成分中の80モル%以上がフタル酸系ジカルボン酸からなる酸成分と、アルコール成分中の80モル%以上がビスフェノールAアルキレンオキシサイド付加物からなるアルコール成分から得られ、該ポリエステル樹脂の酸価が10.0KOHmg/g以下、高化式フローテスターによる軟化点

が95.0℃以上125.0℃以下、およびDSCより求めるガラス転移温度が50.0℃以上80.0℃以下であって、フラッシュ定着時に臭いが実質的に生じないものである事を特徴とするフラッシュ定着用電子写真用現像剤組成物。

【請求項2】 ポリエステル樹脂の数平均分子量が、3000以上6000以下、および重量平均分子量が10000以上50000以下である請求項1記載のフラッシュ定着用電子写真用現像剤組成物。

【請求項3】 ポリエステル樹脂が温度35℃および湿度85%RHの環境下に24時間放置された時のカールフィッシャー法により求める吸着水分量が、0.7%以下である請求項1又は2記載のフラッシュ定着用電子写真用現像剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像する為の現像剤組成物に関するものであり、更に詳しくは、フラッシュ定着方式に適した現像剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては、米国特許第2297691号、第2357809号明細書等に記載されているごとく、光導電性絶縁層を様に帯電させ、ついでその層を露光せしめ、その露光された部分の電荷を消散させる事によって電気的な潜像を形成し、更に該潜像にトナーと呼ばれる着色された電荷を持った微粉末を付着せしめる事によって可視化させ（現像工程）、得られた可視像を転写紙等の転写材に転写せしめた後（転写工程）、加熱、圧力あるいはその他適当な定着法によって永久定着せしめる（定着工程）工程からなる。

【0003】この様にトナーは単に現像工程のみならず、転写工程、定着工程の各工程に於て要求される機能を備えていなければならない。前記の定着工程に関して、現在最も一般的な方法は、熱と圧力を同時に適用するいわゆる熱ローラー定着方式であるが、光を利用する定着方式であるフラッシュ定着方式が、以下の理由等により利用されている。

1) 非接触定着である為、接触定着時に見られたような画像の汚れ（オフセット現象）、解像度の劣化（上下ローラー通過時の画像の広がり）がない。

2) 接触定着時に見られたような画像の汚れを防止する様な設計（トナーに離形材としてのワックスの添加、定着ローラーへの離形剤としてのシリコンオイルの塗布）を必要としないため、トナー及び定着設備の設計に対する自由度が大きい。

3) 記録紙の材質や厚さに関係なく定着が可能である。

【0004】しかしながら、フラッシュ定着方式は、このような利点を持つ一方で、その性質上使用される現像剤用結着剤に種々の制限が生じる。即ち、例えば熱ローラー定着方式に使用されるトナーをそのまま使用する場合、フラッシュ定着では、記録紙上に形成されたトナー像にキセノンフラッシュランプなどの放電管を用いて閃光を照射し、トナーが瞬間的に温度上昇して軟化溶融して記録紙に密着する必要がある、熱ローラー定着方式に使用されるトナーでは分子量が大きい為に、容易に軟化溶融する事がなく軟化溶融させるには高エネルギーが必要であるという問題点が指摘される。

【0005】また、フラッシュ定着方式の場合、トナーは瞬間的に高温に熱せられるので、トナー表面では分解物の生成が多量であり、この分解生成物により作業環境が汚染される。特に最近では、より高速で印字物を提供する事が望まれるので、単位時間当たりに分解される分解生成物の量が増え、作業環境への影響が特に問題となり、従って、分解生成物が少ないフラッシュ定着用現像剤が望まれている。

【0006】このような要求に対して、酸成分としてテレフタル酸及び又はイソフタル酸、並びにアルコール成分としてネオペンチルグリコールをそれぞれ主成分としてなるポリエステル樹脂を主要樹脂成分として含むフラッシュ定着用現像剤が提案されている（特開昭63-75755号公報）。しかしながら、この発明では、トナーの耐熱分解性に関しては改善が見られるものの、樹脂の分子量がオリゴマー領域であるためにネオペンチルグリコールの残存モノマーが存在し、定着時に於ける臭いが生じ、作業環境への影響という面では充分と言えない。又、ネオペンチルグリコールを主成分としてなるポリエステル樹脂では、エステル基濃度が高く、従って高温多湿環境下での水分吸着量が多く、フラッシュ定着時の高熱により、含有水分の蒸発又は加水分解が誘発され、低分子量成分の昇華と考えられる白煙が多くなる。

【0007】これに対し更に、フラッシュ定着時に低分子量物質の生成を極く少量に抑えたものとして、ビスフェノールA/エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂を主要樹脂成分として含むフラッシュ定着用現像剤が提案されている（特開昭56-30139号公報）。しかし当該樹脂では、極弱いフラッシュ光でも容易にかつ迅速に溶融し記録紙等に定着可能であるが、その分溶融粘度が低いのでボイドの発生が見られる。ここでボイドとは、樹脂の溶融粘度が低いために起こる定着画像の爆発定着であり、画像に白抜け現象が発生するという現象である。

【0008】この白抜け現象を改良する方法としては、エポキシ化合物の分子末端に、低分子量のアミド化合物を反応させた末端アミド変性エポキシ樹脂を結着樹脂に使用する提案がなされている（特開昭62-270964号公報）。この方法に於いては、ボイドに関しては改良されているが、炭素数10以上の高級脂肪酸を使用しているため当該物質が残留物として存在しやすく、高熱がかかった時に臭いの原因となり、この点で満足のいくものでない。又、エポキシ系化合物は、反応性の強いエポキシ環を末端に持っているため、変異原性試験で陽性のものがあるため使用には注意を要するという問題点が指摘される。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上の如き事情に基いてなされたものであって、その目的は、フラッシュ定着機を備える複写機、プリンターにおいて、その定着時に分解生成物の発生が少なく、ひいては作業環境を汚染しない、また白煙が少なく、かつボイドの発生の無いフラッシュ定着用電子写真用現像剤組成物を提供する事にある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため、鋭意検討した結果、本発明を見出した。即ち、本発明の要旨は、(1)少なくともポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂、着色剤を含有してなる電子写真用現像剤組成物において、該ポリエステル樹脂が酸成分中の80モル%以上がフタル酸系ジカルボン酸からなる酸成分と、アルコール成分中の80モル%以上がビスフェノールAアルキレンオキシサイド付加物からなるアルコール成分から得られ、該ポリエステル樹脂の酸価が10.0KOHmg/g以下、高化式フローテスターによる軟化点が95.0℃以上125.0℃以下、およびDSCより求めるガラス転移温度が50.0℃以上80.0℃以下であって、フラッシュ定着時に臭いが実質的に生じないものである事を特徴とするフラッシュ定着用電子写真用現像剤組成物、(2)ポリエステル樹脂の数平均分子量が、3000以上6000以下、および重量平均分子量が10000以上50000以下である(1)のフラッシュ定着用電子写真用現像剤組成物、並びに、(3)ポリエステル樹脂が温度35℃および湿度85%RHの環境下に24時間放置された時のカールフィッシャー法により求める吸着水分量が、0.7%以下である(1)又は(2)のフラッシュ定着用電子写真用現像剤組成物に係わるものである。

【0011】本発明の電子写真用現像剤組成物は、少なくともポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂、着色剤を含有し、該ポリエステル樹脂が、酸成分中の80モル%以上がフタル酸系ジカルボン酸からなるものであり、好ましくは、90モル%以上、さらに好ましくは、100モル%である。フタル酸系ジカルボン酸の量が8

0モル%未満であると相対的に臭いの発生原因となるモノマー使用量が多くなるため好ましくない。このフタル酸系ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、又はこれらの無水物、炭素数1～4の低級アルキルエステルを挙げる事ができ、好ましくはテレフタル酸/イソフタル酸である。これらのうち単独または2種以上を混合して用いてもよい。

【0012】なお、フラッシュ定着時の臭いが問題にならない範囲で、他の酸成分を上記化合物とあわせて使用できる。例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸等が挙げられ、更にn-ブチルコハク酸、n-ブテニルコハク酸、イソブチルコハク酸、イソブテニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸等のアルキルまたはアルケニルコハク酸、またはこれらの酸の無水物、低級アルキルエステル、その他の二価のカルボン酸を挙げることができる。しかし、これらの他の酸成分は、昇華性があつたり、耐熱性が弱い等の理由から、使用量が多すぎると臭いが問題となり、フラッシュ定着用結着樹脂用として使用するには好ましくない。したがって、その使用量は、酸成分中の20モル%以下、好ましくは10モル%以下である。

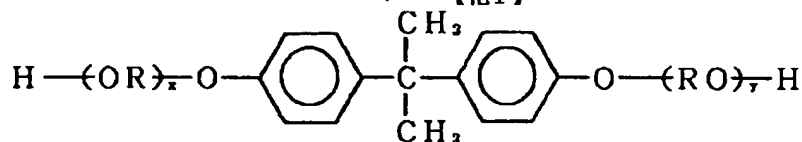
【0013】ジカルボン酸以外に、三価以上のカルボン酸成分も同様に他の酸成分として混合使用可能である。三価以上のカルボン酸成分としては、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸、その他のポリカルボン酸、及びこれらの無水物、炭素数1～4の低級アルキルエステルを挙げる事ができる。これらのモノマーの内、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸が臭いが発生しない点から好適に用いられる。アルキルエステルを用いる場合、炭素数が4を超えると特に臭いが問題となり好ましくない。但し、三価以上のカルボン酸成分は、架橋剤となる為、使用量が多すぎると高分子量になり、溶融粘度が高くなりすぎるので、フラッシュ定着用結着樹脂用として使用するのに好ましくない。したがって、その使用量は、20モル%以下、好ましくは10モル%以下、更に好ましくは5モル%以下である。

【0014】本発明の電子写真用現像剤組成物は、少なくともポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂、着色剤を含有し、該ポリエステル樹脂が、アルコール成分中の80モル%以上がビスフェノールAアルキレンオキシサイド付加物からなるものであり、好ましくは、90モル%以上、さらに好ましくは、95モル%である。ビスフェノールAアルキレンオキシサイド付加物の量が80モル%未満であると相対的に臭いの発生原因となるモノマー使用量が多くなるため好ましくない。ここで、ビスフェ

ノールAアルキレンオキサイド付加物としては、下記一般式

*【0015】

*【化1】



【0016】(式中、Rはエチレン又はプロピレン基、 x 、 y はそれぞれ1以上の整数であり、かつ $x+y$ の平均値は2~7である)で示される化合物が挙げられ、例えば、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等を挙げることができる。これらのうち、好ましくは、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等である。これらのうち単独または2種以上を混合して用いてもよい。

【0017】なお、フラッシュ定着時の臭いが問題にならない範囲で、他のアルコール成分が上記化合物とあわせて使用できる。例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-アプロピレングリコール、1,3-アプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等のジオール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等、その他の二価のアルコールを加えることもできる。

【0018】三価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、その他の三価以上のアルコールを挙げることができる。しかし、これらのアルコール成分は、耐熱性が弱い為、使用量が多すぎると臭いが問題となり、フラッシュ定着用結着樹脂用として使用するには好ましくない。したがって、その使用量は、ア※50

※ルコール成分中の20モル%以下、好ましくは10モル%以下である。

10 【0019】本発明の現像剤組成物は、少なくともポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂、着色剤を含有し、該ポリエステル樹脂が、酸価が10.0KOHmg/g以下であり、高化式フローテスターによる軟化点が95.0℃以上125.0℃以下、DSCより求めるガラス転移温度が50.0℃以上80.0℃以下である。

【0020】酸価が10.0KOHmg/gを越えると、高温多湿環境下での水分吸着量が多くなり、フラッシュ定着時の高熱により加水分解が誘発されるものと推定され、低分子量成分のミストと考えられる白煙が多くなる。酸価に関しては、より好ましくは8KOHmg/g以下、更に好ましくは5KOHmg/g以下である。酸価は、JIS K0070に規定される方法により測定される。

【0021】高化式フローテスターによる軟化点に関しては、それが95.0℃未満では、得られるポリマーの平均分子量が小さくなることにより、低分子量成分が多くなり、トナーの耐ブロッキング性に支障をきたす。また、125.0℃を越えると、熔融粘度が高くなるためフラッシュ定着性に支障をきたす。この軟化点に関しては、好ましくは100.0℃~120.0℃である。ここで、高化式フローテスターによる軟化点は、以下のように定義するものである。即ち、島津製作所製のフローテスター(CFT-500)を用い、ダイスの細孔の径1mm、加圧20kg/cm²、昇温速度6℃/minの条件下で、1cm³の試料を熔融流出させたときの流出開始から流出終了の高さの1/2に相当する温度を軟化点と定義する。

【0022】DSC(示差走査熱量計)より求めるガラス転移温度に関しては、50.0℃未満ではトナーの耐ブロッキング性に支障をきたし、80.0℃を越えるとフラッシュ定着性に支障をきたす。ガラス転移温度に関しては、好ましくは55.0~70.0℃である。ここで、DSCより求めるガラス転移温度は、ASTM(D3418-75)に定義される方法により測定される。

【0023】高化式フローテスターによる軟化点が95.0℃以上125.0℃以下で、かつポリエステル樹脂の酸価が10.0KOHmg/g以下にコントロールする方法としては、製造仕込の段階で酸成分官能基数とアルコール成分官能基数との比が0.65:1~0.95:1であることが望まれる。

【0024】本発明の現像剤組成物は、少なくともポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂、着色剤を含有し、該ポリエステル樹脂の数平均分子量(Mn)が3000以上6000以下、および重量平均分子量(Mw)が10000以上50000以下である。好ましくは、数平均分子量が3500以上5500以下、および重量平均分子量が10000以上25000以下である。数平均分子量が3000未満、重量平均分子量が1*

GPC装置 : HITACHI 665A-11
 DETECTOR : SHODEX RI SE-51
 COLUMU : SHODEX GPC (KF-806) +
 (KF-804) + (KF-802)
 溶媒 : テトラヒドロフラン (THF)
 流速 : 1.0 ml/min

【0025】本発明の現像剤組成物は、少なくともポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂、着色剤を含有し、該ポリエステル樹脂が温度35℃、湿度85%RHの環境下に24時間放置された時のカールフィッシャー法により求める吸着水分量が0.7%以下であり、好ましくは0.5%以下である。吸着水分量が0.7%を越えたと水分吸着量が多く、フラッシュ定着時の高熱により加水分解が誘発されるものと推定され、低分子量成分のミストと考えられる白煙が多くなる。ここでカールフィッシャー法により求める吸着水分量とは、JIS K 0068に準じた方法で測定されるものである。

【0026】本発明に使用するポリエステル樹脂は、ポリカルボン酸成分とポリオール成分とを不活性ガス雰囲気中にて180~250℃の温度で縮重合することにより製造できる。この際、反応を促進せしめる為、通常使用されているエステル化触媒、例えば酸化亜鉛、酸化第一錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジラウレート等を使用することができる。又、同様の目的の為、減圧下にて製造する事ができる。

【0027】本発明においてポリエステル樹脂は結着樹脂の主成分として用いられるが、例えばトナー化での粉砕性を向上させるべく、数平均分子量が11000以下のスチレンもしくはスチレン-アクリル系樹脂等、他の樹脂をフラッシュ定着時の臭い問題にならない範囲で、結着樹脂中の通常30重量%まで、好ましくは20重量%程度用いてもよい。本発明の現像剤組成物に用いる着色剤としては、従来公知のカーボンブラック、鉄黒等の無機顔料や、有彩色の染料及び有機顔料が使用できる。

【0028】本発明の現像剤組成物は、必要に応じて荷電制御剤が添加される。負帯電性トナーとしては、従来電子写真用に用いられることが知られている全ての負帯電性の荷電制御剤から一種又は二種以上が用いられる。また、正帯電性トナーとしては、従来電子写真用に用いられる事が知られている全ての正帯電性の荷電制御剤から、一種又は二種以上が用いられる。更に、正帯電性の荷電制御剤との併用も可能である。以上の荷電制御剤は※50

*0000未満では、低分子量成分が多くなり、トナーの耐ブロッキング性に支障をきたす。一方、数平均分子量が6000を越え、重量平均分子量が50000を越えると、高分子量成分が多くなりフラッシュ定着性に支障をきたす。ここで、数平均分子量、重量平均分子量は、GPCより求められ、測定条件は下記の通りである。

※結着樹脂に対して、通常0.1~8.0重量%、好ましくは0.2~5.0重量%用いられる。

【0029】本発明の現像剤組成物には、流動性を向上させる目的で、必要に応じて疎水性シリカが添加されるが、用いるシリカのメタノール滴定試験による疎水化度は80以上が望ましい。また本発明の現像剤組成物を磁性トナーとして用いるために、磁性粉を含有せしめてもよい。このような磁性粉としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の合金や化合物がある。この磁性粉の含有量は現像剤組成物の重量に対して通常0.1~50重量%である。

【0030】さらに本発明の現像剤組成物は必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト粉等のキャリア粒子と混合させて、電氣的潜像の現像剤として用いられる。本発明の現像剤組成物は種々の現像方法に適用される。例えば、磁気ブラシ現像方法、カスケード現像方法、導電性磁性トナーを用いる方法、高抵抗磁性トナーを用いる方法、ファークラウド法、インプレッション現像法等がある。

【0031】

【実施例】以下、実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0032】(1) 結着樹脂の合成例

製造例1 (結着樹脂-1)

ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン5.0モル、ポリオキシエチレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン5.0モル、テレフタル酸4.6モル、イソフタル酸4.6モル、及び5.0gのジブチル錫オキシドをガラス製の4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、及び窒素導入管を取り付け、マントルヒーター中で窒素気流下で、220℃にて3時間、240℃にて3時間、さらに

同温度で60mmHgの減圧にて2時間反応せしめて反応を終了した。得られた樹脂は淡黄色の固体であり、酸価が2.1KOHmg/g、高化式フローテスターによる軟化点は、110℃、ガラス転移温度は66℃、GPCより求めたMn、Mwは、それぞれ4200、14000であった。当該樹脂を結着樹脂-1とする。

【0033】製造例2〜7（結着樹脂-2〜7）

表1に示した原料組成にて製造例1と同様の操作を行い、結着樹脂-2〜7を製造した。表1に得られた樹脂の酸価、高化式フローテスターによる軟化点、ガラス転移温度、及びMn、Mwを示す。

【0034】製造例8（結着樹脂-8）

ポリオキシプロピレン(2.2)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1865gおよびポリオキシプロピレン(6)ソルビトール2.9gを、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、及び窒素導入管を取り付けた3リットル容量のガラス製の4つ口フラスコに入れた。フラスコをGLASCOLマントルヒーターに支持した。窒素導入管を通じて、窒素ガスを流し、ポリオールブレンドを攪拌、反応容器中を不活性雰囲気とした。次いでマントルヒーターを作動し、ポリオールブレンドを50℃に加熱した。この温度でフマル酸628gおよびヒドロキノ1.25gを反応容器に加えた。窒素ガスをBrooks Rotometer社製のSHO-RATEメーターの目盛で2.5に調整した。反応物質を210℃で5時間加熱した。エステル化反応により生じる水は生成と同時に除去され、210℃でさらに6.5時間保った。反応の進行は、1時間毎に酸価を測定することによって追跡した。反応の終点、即ち酸価が約20KOHmg/gになった時点で樹脂を室温まで冷却した。この樹脂の製造においてヒドロキシル基とカルボキシル基の比は1対1である。得られた樹脂について実施例1と同様の方法で評価した。その結果を表1に示す。当該樹脂を結着樹脂-8とする。

【0035】製造例9（結着樹脂-9）

ポリオキシプロピレン(2.2)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン700gおよびテレフタル酸97.2gを、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、及び窒素導入管を取り付けた1リットル容量のガラス製の4つ口フラスコに入れた。次いで、フラスコをマントルヒーター中に置き、窒素導入管を通じて、窒素ガスを流し、反応容器中を不活性雰囲気を保ち、昇温した。0.05gのジブチル錫オキシドを加え200℃に保ち反応させた後、無水ベンゼン1.2、4-トリカルボン酸156gを加え、更に反応させた。環球式軟化点での反応の進行を追跡し、軟化点が120℃に達した時、反応を停止させ、室温まで冷却した。得られた樹脂について実施例1と同様の方法で評価した。その結果を表1に示す。当該樹脂は、架橋剤として無水ト

リメリット酸を酸成分中58モル%使用し、高密度に架橋構造を導入した。オイルレスのヒートローラー定着用現像剤組成物として開発されたものである。当該樹脂を結着樹脂-9とする。

【0036】製造例10（結着樹脂-10）

ポリオキシプロピレン(2.2)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン490g、ポリオキシエチレン(2.0)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン195g、テレフタル酸188g、n-ドデシル無水コハク酸26.8g及びエステル化触媒としてオルソチタン酸ジイソプロピル0.8gを、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、及び窒素導入管を取り付けた1リットル容量のガラス製の4つ口フラスコに入れた。次いで、フラスコをマントルヒーター中に置き、窒素導入管を通じて、窒素ガスを流し、反応容器中を不活性雰囲気を保ち、昇温した。攪拌しながら230℃に保って5時間反応させた後、酸価を測定すると2.0KOHmg/gであった。更に200℃で無水トリメリット酸78.8gを加え、約4時間反応せしめ、更に減圧下にて2時間反応し、環球式軟化点が115℃に達した時反応を終了させた。得られた樹脂について実施例1と同様の方法で評価した。その結果を表1に示す。当該樹脂は、架橋剤として無水トリメリット酸を使用し、かつ、分子鎖に長鎖のアルキル基を導入し、低温定着性に優れた高速のヒートローラー定着用現像剤組成物として開発されたものである。当該樹脂を結着樹脂-10とする。

【0037】製造例11（結着樹脂-11）

ポリオキシプロピレン(2.2)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン770g、ポリオキシエチレン(2.2)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン720g、テレフタル酸690g、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリ2-エチルヘキシル120g、及びエステル化触媒としてジブチル錫オキシド2.4gを、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、及び窒素導入管を取り付けた2リットル容量のガラス製の4つ口フラスコに入れた。次いで、フラスコをマントルヒーター中に置き、窒素導入管を通じて、窒素ガスを流し、反応容器中を不活性雰囲気を保ちながら、昇温させた。攪拌しながら210℃常圧に保って8時間反応させた後、更に210℃減圧にて5時間反応した。得られた樹脂について実施例1と同様の方法で評価した。その結果を表1に示す。当該樹脂は、架橋剤としてトリメリット酸のトリ2-エチルヘキシルエステルを使用し、酸価を5KOHmg/g以下にコントロールされた帯電性に優れた現像剤組成物として開発されたものである。当該樹脂を結着樹脂-11とする。尚、結着樹脂-5〜11は、比較例用の結着樹脂である。

【0038】

【表1】

表 1

	結着樹脂	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
酸成分	テレフタル酸 イソフタル酸 無水トリメリット酸 トリメリット酸 トリメリット酸 フマル酸 アジピン酸 ノードデシル無水コハク酸	4.6 4.6	8.5 0.7	8.0 1.5	8.0 1.5	5.0 5.0	5.0 5.0	4.5 4.5 1.0	5.409	0.585 0.812	1.132 0.410 0.1	4.15 0.22	
アルコール成分	BPA-PO (2. 2) BPA-EO (2. 2) BPA-EO (2. 0) エチレングリコール ネオペンチルグリコール グリセリン ソルビトールPO (6)	5.0 5.0	5.0 5.0	9.0 1.0	9.0 1.0	5.0 5.0	5.0 5.0	5.0 5.0	5.329 0.0055	2.0	1.4 0.617	2.2 2.2	
酸成分中の7-酸系添加物量 7-酸成分中のBPA-AC付加物量 (mol%)		100 100	92.4 100	84.2 90	84.2 90	100 100	100 100	90 50	0 99.9	41.9 100	68.9 100	95 100	
物性	樹脂 (KOHmg/g) 軟化点 (°C) ガラス転移点 (°C) Mw Mn H ₂ O% (KF法)	2.1 110 66 14000 4200 0.4	4.2 115 68 45000 5500 0.5	1.9 120 65 25000 4800 0.4	4.5 110 64 120000 4500 0.6	11.3 110 68 18000 5000 0.8	5.0 130 75 28000 7600 0.6	5.0 130 75 28000 7600 0.6	17.2 120 66 130000 5000 0.9	18.1 100 61 9000 4000 1.1	33 135 58 450000 3200 1.2	33 115 61 45000 5500 0.8	2.3 103.0 61 1200 3600 0.3

【0039】表1中の略号は次の意味を表わす。

BPA-PO (2. 2) : ポリオキシプロピレン (2. 2)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン

BPA-EO (2. 2) : ポリオキシエチレン (2. 2)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパ
ン

BPA-EO (2.0) : ポリオキシエチレン (2.

*0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

ソルビトールPO(6):ソルビトールのプロピレンオキサイド6モル付加物

BPA-AO付加物 : ビスフェノールAのアルキレン
 ンオキシド付加物

H₂ O% (KF法) : 温度35℃、湿度85%RH
の環境下に24時間放置された時のカールフィッシャー

13

14

法により求める吸着水分量

* 下記組成の材料をヘンシェルミキサーで混合後、2軸押し出し機にて熔融混合し、冷却後、通常の粉碎・分級工程を経て平均粒径11 μ mのトナー1を調製した。

【0040】(2)トナーの製造例

実施例1

<組成>

結着樹脂-1 90部
 カーボンブラック(＃44:三菱化成工業社製) 7部
 正帯電性荷電制御剤
 (ボントロン N-01:オリエント化学社製) 3部

【0041】実施例2~4

実施例1における結着樹脂-1を結着樹脂-2~4に代える以外は、全く同様の方法でトナー2~4を調製した。

【0042】比較例1~7

実施例1における結着樹脂-1を結着樹脂-5~11に代える以外は、全く同様の方法で比較トナー1~7を調製した。さらに、市販のスチレン/2-エチルヘキシルアクリレート(84/16)よりなる樹脂を使用し、正帯電処方の施されたトナーを比較トナー8とした。軟化点は、135℃であった。

【0043】(3)トナー性能の評価

以上のトナー4重量部と、キャリアとしてTEFV200/300(鉄粉:パウダーテック(株)製)96重量部からなる現像剤を調製し、市販のフラッシュ定着方式を採用しているレーザープリンタを用いて画出しをおこなった。定着機の設定条件は、静電容量160 μ Fのコンデンサを用い、充電電圧1700Vと1800Vに設定し、これをフラッシュランプに印加した。

定着性評価:低面が15mm \times 7.5mmの砂消しゴムに500gの荷重を載せ、定着機を通して定着された画像の※

※上を2往復こすり、こする前後でマクベス社の反射濃度計にて光学反射濃度を測定し、以下の定義により定着率を求めた。一般的に70%以上が許容のレベルである。
 定着率(%) = こすった後の画像濃度 / こする前の画像濃度 $\times 100$

【0044】ボイドの有無;爆発定着によるボイドの発生は、目視観察した。

白煙の有無;定着時にトナー像から出る白煙の発生は、目視観察した。

臭いの評価;現像剤組成物に熱を加えた時の臭いについては、以下の方法で評価した。140℃のホットプレート上で、10gの現像剤組成物を1分間加熱し、10cm離れた所で臭いをかぎ、10人中2人以下が、臭いを感じたときは○、3~5人のときは△、6人以上のときは×とした。この評価で、10人中2人以下が臭いを感じるレベルでは、実際上のプリンターでは脱臭装置が設けられているため問題にならない。

【0045】(4)評価結果

以上の評価結果を表2に示す。

【0046】

【表2】

表2

	定着率 (%)		ボイドの有無	白煙の有無	臭い評価
	1700V	1800V			
トナー 1	90	95	無	無	○
2	85	90	無	無	○
3	80	85	無	無	○
4	85	90	無	無	○
比較トナー1	90	95	無	有	○
2	50	60	無	無	○
3	85	90	無	有	×
4	95	95	有	有	×
5	45	50	無	有	△
6	80	85	無	有	×
7	90	95	無	無	×
8	50	55	無	有	×

【0047】表2から明かなように本発明に係わるトナー1～4については、樹脂の軟化点、ガラス転移温度、分子量及び、使用モノマーが厳選されたものであり、フラッシュ定着時に於いて、定着率が良好であり、ボイドと白煙の発生がなく、又臭い評価に於いても良好であった。

【0048】しかし、以下に示すように比較トナーに於いては、これらを同時に満足したものは得られなかった。比較トナー1は、定着性、臭い評価は良好なものの、酸価が高い為吸着水分量が多いので白煙が発生した。比較トナー2は、軟化点が高すぎる為定着性に問題があった。比較トナー3は、比較トナー1と同様に酸価が高い為、吸着水分量が多いので白煙が発生し、又、ネオペンチルグリコールに起因する臭いがあった。比較トナー4は、定着性は良好なものの分子量が低いのでボイドが発生し、フマル酸に起因する臭いがあった。比較トナー5は、高密度に架橋構造が導入され軟化点が高すぎる為、定着性に問題があった。比較トナー6は、比較トナー1と同様に酸価が高い為、吸着水分量が多いので*

*白煙が発生し、又、n-ドデシル無水コハク酸に起因する臭いがあった。比較トナー7は、定着性、ボイド、臭い評価は良好なものの、エステル交換反応で生成する2-エチルヘキサノールに起因する臭いがあった。比較トナー8は、ヒートローラー定着機に使用されるものであるため、定着不良であり、又、ビニルモノマーの臭いがきつく評価に値しなかった。

【0049】

【発明の効果】本発明の現像剤組成物は、本質的に定着性の優れたポリエステル樹脂を使用し、かつフラッシュ定着時の高温状態に於いても分解しにくい成分を主成分に使用している為、分解による臭い、白煙等の発生が少ない。また樹脂の軟化点、ガラス転移温度、分子量がフラッシュ定着に対して適当な領域にあるので、ボイドの生成なしに定着が可能である。更に、高温多湿環境下においても、吸着水分量が少ないので含有水分の蒸発及び加水分解が誘発されず、低分子量成分の昇華と考えられる白煙の発生も少ない。

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the developer constituent suitable for the flash plate fixing method in more detail about the developer constituent for developing the electrostatic-charge image in electrophotography, electrostatic recording, electrostatic printing, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Electrify a photoconductivity insulating layer uniformly and subsequently the layer is made to expose as indicated by U.S. Pat. No. 2297691, the No. 2357809 specification, etc. as the former and a xerography, and an electric latent image is formed by making the charge of the exposed portion dissipate, and it is made to visualize by making an impalpable powder with the colored charge which is further called toner to this latent image adhere (development process). It consists of a process which carries out permanent fixing by heating, the pressure, or the establishing method suitable in addition to this (fixing process), after making imprint material, such as a transfer paper, imprint the obtained visible image (imprint process).

[0003] Thus, the toner must be equipped with the function only demanded in each process of not only a development process but an imprint process and a fixing process. Although it is the so-called heat roller fixing method with which common practice applies heat and a pressure simultaneously most about the aforementioned fixing process now, the flash plate fixing method which is a fixing method using light is used for the following reasons etc.

1) Since it is non-contact fixing, there are not dirt (offset phenomenon) of a picture which was seen at the time of contact fixing, and degradation (breadth of the picture at the time of vertical roller passage) of resolution.

2) Since a design (they are addition of the wax as ***** and the application of the silicone oil as a ** form agent to a fixing roller to a toner) which prevents dirt of a picture which was seen at the time of contact fixing is not needed, the flexibility to the design of a toner and a fixing facility is large.

3) It can be established regardless of the quality of the material and thickness of the recording paper.

[0004] However, while a flash plate fixing method has such an advantage, various limits produce it in the binder for developers used on the property. That is, when using the toner used, for example for a heat roller fixing method as it is, it is by flash plate fixing. The discharge tubes, such as a xenon flash tube, are used for the toner image formed in the record paper, a flash is irradiated, a toner carries out a temperature rise momentarily, in the toner used for a heat roller fixing method, since molecular weight is large, it is necessary to carry out softening fusion and to stick to the recording paper, and the trouble [carry out / softening melting / do not carry out softening fusion easily and] that a high energy is required is pointed out.

[0005] Moreover, since a toner is momentarily heated by the elevated temperature in the case of a flash plate fixing method, generation of a decomposition product is great and a work environment is polluted with a toner front face by this decomposition product. Since especially to offer a printing object more recently at high speed is desired, the amount of the decomposition product decomposed into per unit

time increases, and especially the influence on a work environment poses a problem, therefore a developer for flash plate fixing with few decomposition products is desired.

[0006] The developer for flash plate fixing which contains the polyester resin which becomes as a principal component about neopentyl glycol as a terephthalic acid and/or an isophthalic acid, and an alcoholic component as an acid component, respectively as a main resinous principle is proposed to such a demand (JP,63-75755,A). However, in this invention, although an improvement is found about the heat-resistant resolvability of a toner, since the molecular weight of a resin is an oligomer field, the residual monomer of neopentyl glycol exists, the smell at the time of fixing is emanated, and it cannot be said that it is enough in the field of the influence on a work environment. Moreover, in the polyester resin which becomes considering neopentyl glycol as a principal component, ester machine concentration is high, therefore there are many amounts of water adsorption under heat-and-high-humidity environment, evaporation or hydrolysis of content moisture is induced by the high temperature at the time of flash plate fixing, and the white smoke considered to be sublimation of a low molecular weight constituent increases according to it.

[0007] On the other hand, the developer for flash plate fixing which contains bisphenol A / epichlorohydrin type epoxy resin as a main resinous principle is further proposed as what suppressed generation of the low-molecular-weight matter to **** small quantity at the time of flash plate fixing (JP,56-30139,A). However, although a very weak flash plate light can also be fused easily and quickly and can be fixed to the recording paper etc. by the resin concerned, generating of a void is seen for the part melt viscosity by the low's. The melt viscosity of a resin is explosion fixing of the fixing picture which happens to a low sake, and a void is the phenomenon in which a white omission phenomenon occurs in a picture here.

[0008] As a method of improving this white omission phenomenon, the proposal which uses the end amide denaturation epoxy resin which made the amide compound of low molecular weight react to the molecule end of an epoxy compound for a binding resin is made (JP,62-270964,A). In this method, although improved about the void, since the ten or more-carbon number higher fatty acid is used, when the matter concerned tends to exist as the residue and high temperature starts, it becomes a stinking cause of a thing, and is not satisfactory at this point. Moreover, since the epoxy system compound has a strong reactant epoxy ring in the end, and there is a thing electropositive by the mutagenicity test, the trouble that use takes cautions is pointed out.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is made based on the situation like a not less, and, as for the purpose, there is little generating of a decomposition product in a copying machine and a printer equipped with a flash plate fixing machine at the time of the fixing, as a result it is in offering the developer constituent for electrophotography for flash plate fixing which has little white smoke and does not have generating of a void, moreover it does not pollute a work environment.

[0010]

[Means for Solving the Problem] This invention persons found out this invention, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve the aforementioned technical problem. In the developer constituent for electrophotography which comes to contain the binding resin which makes polyester resin a principal component at least, and a coloring agent namely, the summary of this invention -- (1) -- The acid component which more than 80 mol % in an acid component becomes [this polyester resin] from a phthalic-acid system dicarboxylic acid, It is obtained from the alcoholic component which more than 80 mol % in an alcoholic component becomes from the bisphenol A alkylene oxide addition product. The softening temperature according [the acid number of this polyester resin] to 10.0 or less KOHmg/g and a quantity-ized formula flow tester 95.0 degrees C or more 125.0 degrees C or less, And the glass transition temperature for which it asks from DSC is 50.0 degrees C or more 80.0 degrees C or less. The developer constituent for electrophotography for flash plate fixing characterized by being what a smell does not produce substantially at the time of flash plate fixing, (2) The number average molecular weight of polyester resin 6000 or less [3000 or more] And the developer constituent for electrophotography of (1) whose weight average molecular weight is 500000 or less [10000 or more]

for flash plate fixing, And the amount of adsorption moistures calculated by the Karl Fischer technique when being left by (3) polyester resin for 24 hours under the environment of the temperature of 35 degrees C and 85% of humidity RH is involved in the developer constituent for electrophotography of (1) or (2) for flash plate fixing which is 0.7% or less.

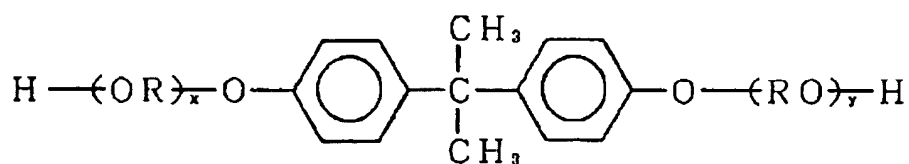
[0011] The binding resin and coloring agent which make polyester resin a principal component at least are contained, more than 80 mol % in an acid component consists [this polyester resin] of a phthalic-acid system dicarboxylic acid, and the developer constituent for electrophotography of this invention is 100-mol % preferably [it is desirable and] to a 90 mol % not less and a pan. Since the amount of the monomer used from which the amount of a phthalic-acid system dicarboxylic acid becomes a stinking thing generating cause relatively with it being less than [80 mol %] increases, it is not desirable. As this phthalic-acid system dicarboxylic acid, a terephthalic acid, an isophthalic acid, orthochromatic phthalic acids or these anhydrides, and the low-grade alkyl ester of carbon numbers 1-4 can be mentioned, and they are a terephthalic acid/isophthalic acid preferably. You may mix and use independent [among these] or two sorts or more.

[0012] In addition, the smell at the time of FURASHU fixing can use other acid components in the range which does not become a problem, uniting them with the above-mentioned compound. For example, a maleic acid, boletic acid, a citraconic acid, an itaconic acid, a glutaconic acid, A cyclohexane dicarboxylic acid, a succinic acid, an adipic acid, sebacic acid, An azelaic acid, a malonic acid, etc. are mentioned. further n-butyl succinic acid, n-butenyl succinic acid, An isobutyl succinic acid, an iso butenyl succinic acid, n-octyl succinic acid, n-OKUTE nil succinic acid, n-dodecyl succinic acid, an n-dodecenyl succinic acid, The anhydride of alkyls, such as an iso dodecyl succinic acid and an iso dodecenyl succinic acid, alkenyl succinic acids, or these acids, low-grade alkyl ester, and other bivalent carboxylic acids can be mentioned. However, other acid components of these are not desirable for a smell posing a problem from the reasons nil why thermal resistance is weak in there being sublimability etc., if there is too much amount used, and using it as an object for FURASHU fixing for binding resins. therefore, the amount used -- less than [20 mol %] in an acid component -- it is less than [10 mol %] preferably

[0013] In addition to a dicarboxylic acid, the carboxylic-acid component more than trivalence is a mixed enable as other acid components similarly. As a carboxylic-acid component more than trivalence, 1, 2, 4-benzene tricarboxylic acid, 1 and 3, 5-benzene tricarboxylic acid, other polycarboxylic acids and these anhydrides, and the low-grade alkyl ester of carbon numbers 1-4 can be mentioned. 1, 2, and 4-benzene tricarboxylic acid is suitably used among these monomers from the point which a smell does not generate. When using alkyl ester, especially a smell becomes a problem and is not desirable if a carbon number exceeds 4. However, since it becomes a cross linking agent, and it will become the amount of macromolecules and melt viscosity will become high too much if there is too much amount used, the carboxylic-acid component more than trivalence is not desirable although it is used as an object for FURASHU fixing for binding resins. therefore, the amount used -- less than [20 mol %] -- desirable -- less than [10 mol %] -- it is less than [5 mol %] still more preferably

[0014] The binding resin and coloring agent which make polyester resin a principal component at least are contained, more than 80 mol % in an alcoholic component consists [this polyester resin] of a bisphenol A alkylene oxide addition product, and the developer constituent for electrophotography of this invention is 95-mol % preferably [it is desirable and] to a 90 mol % not less and a pan. Since the amount of the monomer used from which the amount of the bisphenol A alkylene oxide addition product becomes a stinking thing generating cause relatively with it being less than [80 mol %] increases, it is not desirable. Here, as a bisphenol A alkylene oxide addition product, it is the following general formula. [0015]

[Formula 1]



[0016] (Ethylene or a propylene machine, x, and y of R are one or more integers among a formula, respectively.) The compound shown is mentioned. and the average of x+y -- 2-7 -- it is -- For example, polyoxypropylene (2.2) -2, 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, Polyoxypropylene (3.3) -2, 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, A polyoxyethylene (2.0) -2, 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, A polyoxyethylene (2.2) -2, 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, Polyoxypropylene (2.0)-polyoxyethylene (2.0) -2, 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, polyoxypropylene (6)-2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane etc. can be mentioned. They are polyoxypropylene (2.2) -2, 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, a polyoxyethylene (2.2) -2, 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, a polyoxyethylene (2.0) -2, 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, etc. preferably among these. You may mix and use independent [among these] or two sorts or more.

[0017] In addition, other alcoholic components can use it in accordance with the above-mentioned compound in the range from which the smell at the time of FURASHU fixing does not become a problem. For example, diols, such as ethylene glycol, diethylene-glycol, triethylene-glycol, 1, 2-propylene-glycol, 1, 3-propylene-glycol, 1, 4-butanediol, neopentyl glycol, 1, 4-butene diol, 1,5-pentanediol, 1, and 6-hexandiol, bisphenol A, hydrogenation bisphenol A, etc. can also add other bivalent alcohol.

[0018] As an alcoholic component more than trivalence, they are a sorbitol, 1, 2 and 3, 6-hexane tetrol, 1, 4-sorbitan, a pentaerythritol, dipentaerythritol, tripentaerythritol, 1 and 2, 4-butane triol, 1 and 2, 5-pentanetriol, a glycerol, isobutane triol, and 2-methyl. - Mentioning the alcohol more than the trivalence of 1, 2, 4-butane triol, trimethylolethane, a trimethylol propane, and others comes out. However, since its thermal resistance is weak, if these alcoholic components have too much amount used, a smell is not desirable [components] for becoming a problem and using it as an object for FURASHU fixing for binding resins. therefore, the amount used -- less than [20 mol %] in an alcoholic component -- it is less than [10 mol %] preferably

[0019] The developer constituent of this invention contains the binding resin and coloring agent which make polyester resin a principal component at least, this polyester resin is [the acid number] 10.0 or less KOHmg/g, and the glass transition temperature for which the softening temperature by the quantity-ized formula flow tester asks from 95.0-degree-Cor more 125.0 degrees C or less and DSC is 50.0 degrees C or more 80.0 degrees C or less.

[0020] If the acid number exceeds 10.0 KOHmg/g, the amount of water adsorption under heat-and-high-humidity environment increases, that by which hydrolysis is induced by the high temperature at the time of flash plate fixing will be presumed, and the white smoke considered to be Myst of a low molecular weight constituent will increase. About the acid number, 8 or less KOHmg/g is 5 or less KOHmg/g still more preferably more preferably. The acid number is JIS. It is measured by the method specified to K0070.

[0021] About the softening temperature by the quantity-ized formula flow tester, the average molecular weight of the polymer from which it is obtained at less than 95.0 degrees C is small, by the bird clapper, a low molecular weight constituent increases and trouble is caused to the blocking resistance of a toner. Moreover, if 125.0 degrees C is exceeded, since melt viscosity becomes high, trouble will be caused to flash plate fixing nature. About this softening temperature, it is 100.0 degrees C - 120.0 degrees C preferably. Here, the softening temperature by the quantity-ized formula flow tester is defined as follows. namely, the Shimadzu flow tester (CFT-500) -- using -- 1mm of diameters of the pore of a dice, pressurization 20 kg/cm², and 6 degrees C of programming rates and min the bottom of conditions -- 1cm³ The temperature which flows out of the outflow start when carrying out the melting outflow of the sample, and is equivalent to one half of the height of an end is defined as softening temperature.

[0022] About the glass transition temperature for which it asks from DSC (differential scanning calorimeter), at less than 50.0 degrees C, if trouble is caused to the blocking resistance of a toner and 80.0 degrees C is exceeded, trouble will be caused to flash plate fixing nature. About a glass transition temperature, it is here which is 55.0-70.0 degrees C preferably, and the glass transition temperature for which it asks from DSC is measured by the method defined as ASTM (D3418-75).

[0023] As a method which the softening temperature by the quantity-sized formula flow tester is 95.0 degrees C or more 125.0 degrees C or less, and the acid number of polyester resin controls to 10.0 or less KOHmg/g, the ratio of the number of acid component functional groups and the number of alcoholic component functional groups is wanted to be 0.65:1 to 0.95:1 in the stage of manufacture

[0024] The developer constituent of this invention contains the binding resin and coloring agent which make polyester resin a principal component at least, the number average molecular weight (Mn) of this polyester resin is 6000 or less [3000 or more], and weight average molecular weight (Mw) is 500000 or less [10000 or more]. Preferably, number average molecular weight is 5500 or less [3500 or more], and weight average molecular weight is 250000 or less [10000 or more]. Less than number average molecular weight's 3000 increase, weight average molecular weight of a low molecular weight constituent increases less than in 10000, and trouble is caused to the blocking resistance of a toner. On the other hand, if number average molecular weight exceeds 6000 and weight average molecular weight exceeds 500000, the amount component of macromolecules will increase and trouble will be caused to flash plate fixing nature. Here, number average molecular weight and weight average molecular weight are calculated from GPC, and the measurement conditions are as follows.

GPC equipment : HITACHI 665A-11 DETECTOR : SHODEX RI SE-51 COLUMU : SHODEX GPC (KF-806) + (KF-804) + (KF-802)

Solvent : Tetrahydrofuran (THF)

Rate of flow : 1.0 ml/min. [0025] The amount of adsorption moistures calculated by the Karl Fischer technique when containing the binding resin and coloring agent which make polyester resin a principal component at least, and being left by this polyester resin for 24 hours under the environment of the temperature of 35 degrees C and 85% of humidity RH is 0.7% or less, and the developer constituent of this invention is 0.5% or less preferably. If the amount of adsorption moistures exceeds 0.7%, the amount of water adsorption will be presumed to be that by which and hydrolysis is induced by the high temperature at the time of flash plate fixing, and the white smoke considered to be Myst of a low molecular weight constituent will increase. The amount of adsorption moistures calculated by the Karl Fischer technique here is JIS. It is measured by the method according to K0068.

[0026] The polyester resin used for this invention can be manufactured by carrying out condensation polymerization of a polycarboxylic-acid component and the polyol component at the temperature of 180-250 degrees C in inert gas atmosphere. Under the present circumstances, since a reaction is made to promote, the esterification catalyst usually used, for example, a zinc oxide, a tin, a dibutyl tin oxide, dibutyltin dilaurate, etc. can be used. Moreover, it can manufacture under reduced pressure because of the same purpose.

[0027] Number average molecular weight is 11000 that the grindability in toner-izing should be raised, for example although polyester resin is used as a principal component of a binding resin in this invention. It is the range from which the smell at the time of FURASHU fixing does not become a problem, and other resins, such as the following styrene or a styrene-acrylic resin, may be preferably used about 20% of the weight to 30 % of the weight of usual [in a binding resin]. As a coloring agent used for the developer constituent of this invention, inorganic pigments, such as well-known carbon black and iron black, and the color and organic pigment of a chromatic color can be used conventionally.

[0028] As for the developer constituent of this invention, an electric charge control agent is added if needed. A kind or two sorts or more are used from the electric charge control agent of all the negative electrification nature by which being conventionally used for electrophotography is known as a negative electrification nature toner. Moreover, a kind or two sorts or more are used from the electric charge

control agent of all the right electrification nature by which being conventionally used for electrophotography is known as a right electrification nature toner. Furthermore, the combined use with the electric charge control agent of right electrification nature is also possible. The above electric charge control agent is usually preferably used 0.2 to 5.0% of the weight 0.1 to 8.0% of the weight to a binding resin.

[0029] Although a hydrophobic silica is added by the developer constituent of this invention if needed in order to raise a fluidity, as for the degree of hydrophobing by the methanol titration examination of the silica to be used, 80 or more are desirable. Moreover, in order to use the developer constituent of this invention as a magnetic toner, you may make magnetic powder contain. The matter which is placed into a magnetic field and magnetized as such magnetic powder is used, and there are alloys and compounds, such as powder of ferromagnetic metals, such as iron, cobalt, and nickel, or a magnetite, a hematite, and a ferrite. The content of this magnetic powder is usually 0.1 - 50 % of the weight to the weight of a developer constituent.

[0030] Furthermore, it is made to mix with carrier particles, such as iron powder, a glass bead, nickel powder, and ferrite powder, if needed, and the developer constituent of this invention is used as a developer of an electric latent image. The developer constituent of this invention is applied to the various development methods, and it deals in it. For example, there are the magnetic brush development method, the cascade development method, the method using a conductive magnetism toner, a method using a high resistance magnetism toner, the fur brush development method, a powder cloud method, the impression developing-negatives method, etc.

[0031]

[Example] Hereafter, although an example and the example of comparison explain this invention still in detail, this invention is not limited to these examples.

[0032] (1) The example 1 (binding resin -1) of synthetic example manufacture of a binding resin Polyoxypropylene (2.2) -2, 5.0 mols of 2-screw (4-hydroxyphenyl) propanes, a polyoxyethylene (2.2) -2, 5.0 mols of 2-screw (4-hydroxyphenyl) propanes, 4.6 mols of terephthalic acids, 4.6 mols of isophthalic acids, and a 5.0g dibutyl tin oxide. In the mantle heater, under the nitrogen air current, it put into glass 4 mouth flask, and the thermometer, the rabble made from stainless steel, the flowing-down formula capacitor, and the nitrogen introduction pipe were attached, and you react at 3 hours and 240 degrees C in 220 degrees C, you made it react with reduced pressure of 60mmHg(s) at this temperature further for 2 hours for 3 hours, and the reaction was ended. Mn and Mw(s) which the obtained resin is the solid-state of light yellow, and the acid number asked for the softening temperature by 2.1 KOHmg/g and the quantity-ized formula flow tester from 110 degrees C, and asked for the glass transition temperature from 66 degrees C and GPC were 4200 and 14000, respectively. Let the resin concerned be the binding resin -1.

[0033] The examples 2-7 (binding resin-2-7) of manufacture

The same operation as the example 1 of manufacture is performed by the raw material composition shown in Table 1, and it is a binding resin. - 2-7 were manufactured. The acid number of the resin obtained in Table 1, the softening temperature by the quantity-ized formula flow tester, a glass transition temperature, and Mn and Mw are shown.

[0034] The example 8 (binding resin -8) of manufacture

Polyoxypropylene (2.2) -2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane 1865g and polyoxypropylene (6) sorbitol 2.9g were put into the thermometer, the rabble made from stainless steel, the flowing-down formula capacitor, and glass 4 mouth flask of the 3l. capacity which attached the nitrogen introduction pipe. The flask was supported to the GLAS-COL mantle heater. Through the nitrogen introduction pipe, nitrogen gas was poured and the inside of stirring and a reaction container was made into the inert atmosphere for the polyol blend. Subsequently, the mantle heater was operated and the polyol blend was heated at 50 degrees C. 628g [of boletic acid] and hydroquinone 1.25g was added to the reaction container at this temperature. It is Brooks about nitrogen gas. The graduation of the SHO-RATE meter made from Rotometer adjusted to 2.5. The reacting matter was heated at 210 degrees C for 5 hours. The water produced by the esterification reaction was removed simultaneously with generation, and was

maintained at 210 degrees C for further 6.5 hours. Advance of a reaction was pursued by measuring the acid number for every hour. The resin was cooled at the terminal point of a reaction, i.e., the point that the acid number became about 20 KOHmg/g, to the room temperature. In manufacture of this resin, the ratio of a hydroxyl and a carboxyl group is 1 to 1. The method same about the obtained resin as an example 1 estimated. The result is shown in Table 1. Let the resin concerned be the binding resin -8.

[0035] The example 9 (binding resin -9) of manufacture

Polyoxypropylene (2.2) -2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane 700g and 97.2g of terephthalic acids were put into the thermometer, the rabble made from stainless steel, the flowing-down formula capacitor, and glass 4 mouth flask of the 1l. capacity which attached the nitrogen introduction pipe. Subsequently, the flask was placed into the mantle heater, nitrogen gas was poured through the nitrogen introduction pipe, and the temperature up of the inside of a reaction container was maintained and carried out to the inert atmosphere. 0. The dibutyl tin oxide of 05 g is added, and after keeping at 200 degrees C and making it react, anhydrous benzene 1 and 2 and 156g of 4-tricarboxylic acids were added, and it was made to react further. When advance of the reaction in a ring and ball softening point was pursued and softening temperature amounted to 120 degrees C, the reaction was stopped and it cooled to the room temperature. The method same about the obtained resin as an example 1 estimated. The result is shown in Table 1. the resin concerned -- as a cross linking agent -- trimellitic anhydride -- 58-mol % in an acid component -- it was used and the structure of cross linkage was introduced with high density It is developed as a developer constituent for heating roller fixing of oil loess. Let the resin concerned be the binding resin -9.

[0036] The example 10 (binding resin -10) of manufacture

As polyoxypropylene (2.2) -2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane 490g, polyoxyethylene (2.0) -2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane 195g, 188g of terephthalic acids, 26.8g of n-dodecyl succinic anhydrides, and an esterification catalyst. Orthochromatic titanic-acid diisopropyl 0.8g was put into the thermometer, the rabble made from stainless steel, the flowing-down formula capacitor, and glass 4 mouth flask of the 1l. capacity which attached the nitrogen introduction pipe. Subsequently, the flask was placed into the mantle heater, nitrogen gas was poured through the nitrogen introduction pipe, and the temperature up of the inside of a reaction container was maintained and carried out to the inert atmosphere. It was 2.0 KOHmg/g, when the acid number was measured, after keeping at 230 degrees C and making it react for 5 hours, stirring. You add 78.8g of trimellitic anhydride at 200 more degrees C, and make it react for about 4 hours, and it reacts under reduced pressure further for 2 hours, and the reaction was terminated when a ring and ball softening point amounted to 115 degrees C. The method same about the obtained resin as an example 1 estimated. The result is shown in Table 1. Trimellitic anhydride is used for the resin concerned as a cross linking agent, and it introduces a long-chain alkyl group into a molecule side chain, and is developed as a high-speed developer constituent for heating roller fixing excellent in low-temperature fixing nature. Let the resin concerned be the binding resin -10.

[0037] The example 11 (binding resin -11) of manufacture

As polyoxypropylene (2.2) -2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane 770g, polyoxyethylene (2.2) -2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane 720g, terephthalic-acidsg [690], 1, and 2, and 4-benzene tricarboxylic-acid TORI 2-ethylhexyl 120g and an esterification catalyst. Dibutyl tin oxide 2.4g was put into the thermometer, the rabble made from stainless steel, the flowing-down formula capacitor, and glass 4 mouth flask of the 2l. capacity which attached the nitrogen introduction pipe. subsequently, a flask -- the inside of a mantle heater -- placing -- a nitrogen introduction pipe -- leading -- nitrogen gas -- passing -- the inside of a reaction container -- an inert atmosphere -- maintaining -- inside -- the temperature up was carried out After maintaining at 210-degree-C ordinary pressure and making it react for 8 hours, stirring, it reacted by 210 more degree-C reduced pressure for 5 hours. The method same about the obtained resin as an example 1 estimated. The result is shown in Table 1. The tree 2-ethylhexyl ester of trimellitic acid is used for the resin concerned as a cross linking agent, and it is developed as a developer constituent excellent in the electrification nature controlled by 5 or less KOHmg/g in the acid number. Let the resin concerned be the binding resin -11. In addition, binding

resin - 5-11 are the binding resins for the examples of comparison.

[0038]

[Table 1]

表 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
結着樹脂												
酸成分	テレフタル酸 イソフタル酸 無水トリメリット酸 トリメチル酸トリメチルエステル トリメチル酸トリ-2-エチルヘキシル フマル酸 アジピン酸 n-ドデシル無水コハク酸	4.6 4.6 8.5 0.7	8.0 1.5	8.0 1.5	5.0 5.0	5.0 5.0	4.5 4.5 1.0	5.409	0.585 0.812	1.132 0.410	4.15 0.22	
アルコール成分	BPA-PO (2. 2) BPA-EO (2. 2) BPA-EO (2. 0) エチレングリコール ネオペンチルグリコール グリセリン ソルビトールPO (6)	5.0 5.0 5.0 5.0	9.0 1.0	9.0 1.0	5.0 5.0	5.0 5.0	5.0 5.0	5.329 0.0055	2.0	1.4 0.617	2.2 2.2	
酸成分中のフタル酸系添加物量 アルコール成分中のBPA-AO添加物量 (mol %)	100 100	92.4 100	84.2 90	84.2 90	100 100	100 100	90 50	0 99.9	41.9 100	68.9 100	95 100	
物性	酸価 (KOHmg/g) 軟化点 (°C) ガラス転移点 (°C) Mw Mn H ₂ O% (KF法)	2.1 110 66 14000 4200 0.4	4.2 115 68 45000 5500 0.5	1.9 120 65 250000 4800 0.4	4.5 110 64 120000 4500 0.6	11.3 110 68 18000 5000 0.8	5.0 130 75 28000 7600 0.6	17.2 120 66 130000 5000 0.9	18.1 100 61 9000 4000 1.1	33 135 58 45000 3200 1.2	33 115 61 45000 5500 0.8	2.3 103.0 61 12000 3600 0.3

[0039] The cable address in Table 1 expresses the next meaning.

BPA-PO : Polyoxypropylene (2.2) (2.2) -2, 2-screw Propane BPA-EO (4-hydroxyphenyl) : A polyoxyethylene (2.2) (2.2) -2, 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane BPA-EO(2.0): -- a polyoxyethylene (2.0) -2 and six mol addition product BPA-AO addition product of 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane sorbitol PO(6):propylene oxide of a sorbitol : Alkylene oxide addition product H₂ O% of bisphenol A (the KF method) : Karl Fischer technique when being left for 24 hours under the environment of the temperature of 35 degrees C, and 85% of humidity RH. The amount of adsorption moistures to calculate. [0040] (2) Melting mixture of the material of the example example of manufacture 1 following composition of a toner was carried out with the biaxial extruder after mixture by the Henschel mixer, and the toner 1 of 11 micrometers of mean particle diameters was prepared through the usual pulverization / classification process after cooling.

<Composition> Binding resin -1 The 90 sections Carbon black (#44:Mitsubishi Kasei industrial company make) The seven sections Positive electrification nature electric charge control agent (BONTORON N-01:Orient chemistry company make) The three sections. [0041] It is a binding resin about the binding resin -1 in two to example 4 example 1. - Toners 2-4 were completely prepared by the same method except replacing with 2-4.

[0042] It is a binding resin about the binding resin -1 in one to example of comparison 7 example 1. - The comparison toners 1-7 were completely prepared by the same method except replacing with 5-11. Furthermore, the resin which consists of commercial styrene/2-ethylhexyl acrylate (84/16) was used, and the toner with which right electrification prescription was given was made into the comparison toner 8. Softening temperature was 135 degrees C.

[0043] (3) The developer which serves as the toner 4 weight section more than evaluation of a toner performance from TEFV200 / 300 (iron powder : Powdertech make) 96 weight section as a carrier was prepared, and ***** was performed using the LASER beam printer which has adopted the commercial flash plate fixing method. Using the capacitor with an electrostatic capacity of 160 micro F, the setups of a fixing machine were set as the charge voltage 1700V and 1800V, and impressed this to the flash lamp. Fixing nature evaluation; the 500g load was put on the sand rubber whose low side is 15mmx7.5mm, 2 round-trip ***** and before and after rubbing, optical reflection density was measured for the picture top to which it was fixed through the fixing machine with Macbeth's reflection density plan, and it asked for the rate of fixing by the following definitions. Generally 70% or more is the level of permission. The rate of fixing (%) = the picture concentration after rubbing / picture concentration x100 before rubbing. [0044] Existence of a void; visual observation of the generating of the void by explosion fixing was carried out.

Existence of white smoke; visual observation of the generating of the white smoke which comes out of a toner image at the time of fixing was carried out.

Stinking thing evaluation; the following methods estimated stinking when applying heat to a developer constituent. When a 10g developer constituent was heated for 1 minute, a smell was smelled in the place distant 10cm and two or less persons sensed a smell among ten persons on a 140-degree C hot plate, it was made into x at ** and the time of six or more persons at O and the time of 3-5 persons. On the level as which two or less persons sense a smell among ten persons, by the actual printer, since deodorization equipment is formed, by this evaluation, it does not become a problem.

[0045] (4) The evaluation result beyond an evaluation result is shown in Table 2.

[0046]

[Table 2]

表2

	定着率 (%)		糸のの有無	白煙の有無	臭い評価
	1700V	1800V			
トナー 1	90	95	無	無	○
2	85	90	無	無	○
3	80	85	無	無	○
4	85	90	無	無	○
比較トナー 1	90	95	無	有	○
2	50	60	無	無	○
3	85	90	無	有	×
4	95	95	有	有	×
5	45	50	無	有	△
6	80	85	無	有	×
7	90	95	無	無	×
8	50	55	無	有	×

[0047] About the toners 1-4 concerning this invention, the softening temperature, the glass transition temperature, the molecular weight, and the use monomer of a resin were selected carefully, and the rate of fixing was good at the time of flash plate fixing so that clearly from Table 2, and there was no generating of a void and white smoke, and it was good also in smell evaluation.

[0048] However, as shown below, what satisfied these simultaneously was not obtained in the comparison toner. Since the acid number of what has the comparison toner 1 good [fixing nature and smell evaluation] was high and there were many amounts of adsorption moistures, white smoke occurred. Since the comparison toner 2 had too high softening temperature, the problem was in fixing nature. The comparison toner 3 had the smell which white smoke occurs since the acid number is high and there are many amounts of adsorption moistures like the comparison toner 1, and originates in neopentyl glycol. The void generated [the molecular weight of a good thing] fixing nature in the low's, and the comparison toner 4 had a smell resulting from boletic acid. The structure of cross linkage was introduced with high density, and since the comparison toner 5 had too high softening temperature, the problem was in fixing nature. The comparison toner 6 had the smell which white smoke occurs since the acid number is high and there are many amounts of adsorption moistures like the comparison toner 1, and originates in n-dodecyl succinic anhydride. As for fixing nature, a void, and smell evaluation, the comparison toner 7 had a smell resulting from 2-ethyl hexanol generated by the ester exchange reaction of a good thing. Since the comparison toner 8 was what is used for a heating roller fixing machine, the smell of a vinyl monomer did not deserve evaluation strongly badly [fixing].

[0049]

[Effect of the Invention] Since the developer constituent of this invention is using the component which uses the polyester resin which was essentially excellent in fixing nature, and is hard to decompose also in the elevated-temperature state at the time of flash plate fixing for a principal component, it is based on

decomposition, stinks and has little generating of white smoke etc. Moreover, since the softening temperature of a resin, a glass transition temperature, and molecular weight are in a suitable field to flash plate fixing, it can be established without generation of a void. Furthermore, there is also little generating of the white smoke which evaporation and hydrolysis of content moisture are not induced since there are few amounts of adsorption moistures under heat-and-high-humidity environment, but is considered to be sublimation of a low molecular weight constituent.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

 CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The acid component which more than 80 mol % in an acid component becomes [this polyester resin] from a phthalic-acid system dicarboxylic acid in the developer constituent for electrophotography which comes to contain the binding resin which makes polyester resin a principal component at least, and a coloring agent. More than 80 mol % in an alcoholic component is the bisphenol A alkylene oxide addition product. It is the developer constituent for electrophotography equipped with the above for flash plate fixing, and is characterized by being what a smell does not produce substantially at the time of flash plate fixing.

[Claim 2] The developer constituent for electrophotography according to claim 1 for flash plate fixing whose weight average molecular weight the number average molecular weight of polyester resin is 6000 or less [3000 or more], and is 500000 or less [10000 or more].

[Claim 3] The developer constituent for electrophotography according to claim 1 or 2 for flash plate fixing whose amount of adsorption moistures calculated by the Karl Fischer technique when being left by polyester resin for 24 hours under the environment of the temperature of 35 degrees C and 85% of humidity RH is 0.7% or less.

[Translation done.]